



TITLE:

コバルト触媒を用いる新規炭素-炭素結合生成反応の開発

AUTHOR(S):

大鷲, 幸一郎

CITATION:

大鷲, 幸一郎. コバルト触媒を用いる新規炭素-炭素結合生成反応の開発 . 2006

ISSUE DATE:

2006-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/84804>

RIGHT:

学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。

コバルト触媒を用いる新規炭素－炭素結合生成反応の開発

(研究課題番号：16350053)

平成16年度～平成17年度科学研究費補助金

(基盤研究(B))

研究成果報告書

京 都 大 学 図 書



1060668370

附 属 図 書 館

18年3月

研究代表者 大 畠 幸一郎

(京都大学工学研究科 教授)

コバルト触媒を用いる新規炭素－炭素結合生成反応の開発

(研究課題番号：16350053)

平成16年度～平成17年度科学研究費補助金

(基盤研究(B))

研究成果報告書

平成18年3月

研究代表者 大瀧 幸一郎

(京都大学工学研究科 教授)

目次

	ページ
はしがき	1
研究組織	1
研究経費	1
研究成果要旨	2
研究発表、論文	1 7

はしがき

本研究成果は基盤研究 (B)「コバルト触媒を用いる新規炭素-炭素結合生成反応の開発」(平成16年度~平成17年度)による研究補助金の交付を受けて行ったものである。

人間の生活に役立つ物質の数多くは有機合成によっている。また自然科学諸分野の発展とともに合成が要求される化合物も多い。しかもそれらの構造はますます複雑なものとなってきた。これらの要求に応えるには高選択的な優れた反応の開発が重要な課題である。本研究では精密有機合成に利用できる官能基、位置、ならびに立体選択性に優れたコバルト触媒を用いる新規炭素-炭素結合生成反応を開発することが目的である。具体的にはハロゲン化アルキルを基質として用いる交差カップリング反応や溝呂木-Heck型反応に焦点を絞り、第三級ハロゲン化アルキルを出発原料とする触媒的四級炭素構築反応、塩化アルキルの基質としての有効利用を図り、 β -位にアルコキシ基などの脱離基を有するハロゲン化アルキルを用いた炭素-炭素結合生成反応を開発してきた。またハロゲン化物のかわりにエポキシドをラジカル前駆体とする反応の開発も進めてきた。以下にその成果を報告する。

研究組織

研究代表者： 大寫 幸一郎 (京都大学大学院工学研究科・教授)

研究分担者： 依光 英樹 (京都大学大学院工学研究科・助手)

研究経費

平成16年度 8,200千円

平成17年度 7,600千円

計 15,800千円

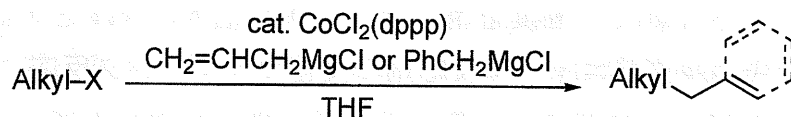
研究成果

遷移金属触媒による有機ハロゲン化物を基質とする反応は、通常ハロゲン化アリール及びハロゲン化アルケニルなどの sp^2 -炭素-ハロゲン結合の酸化的付加により反応が開始する。ハロゲン化アルキルの sp^3 -炭素-ハロゲン結合の酸化的付加を利用した遷移金属触媒反応も報告されているが、 β -水素脱離をはじめとする副反応を抑制することが困難であり、成功例は多くない。申請者はこれまで塩化コバルトとグリニャール反応剤から調製されるコバルトアート錯体の反応性について研究してきた。この中で、コバルトアート錯体から有機ハロゲン化物に対する一電子移動反応を契機としてラジカル反応が進行することを明らかにしている。この反応ではコバルト塩を触媒量用いるだけでこれまでのパラジウムやニッケルなどを用いた触媒反応にはない形式の新反応を効率良く行うことができる。本研究ではコバルト触媒とグリニャール反応剤を組み合わせる独自の手法により、遷移金属触媒を用いる反応では通常利用が困難なハロゲン化アルキルを用いた新しい炭素-炭素結合生成反応の開発を行ってきた。本研究によりハロゲン化アルキルを出発物質とする新規反応の開発が実現でき、ハロゲン化アリールやハロゲン化アルケニルを主に基質とする従来の遷移金属触媒反応に大きな変革をもたらすことができた。以下に具体的な成果を示す。

1. コバルト触媒を用いた反応

1-1. コバルト触媒を用いたハロゲン化アルキルとアリルならびにベンジルグリニャール反応剤の交差カップリング反応

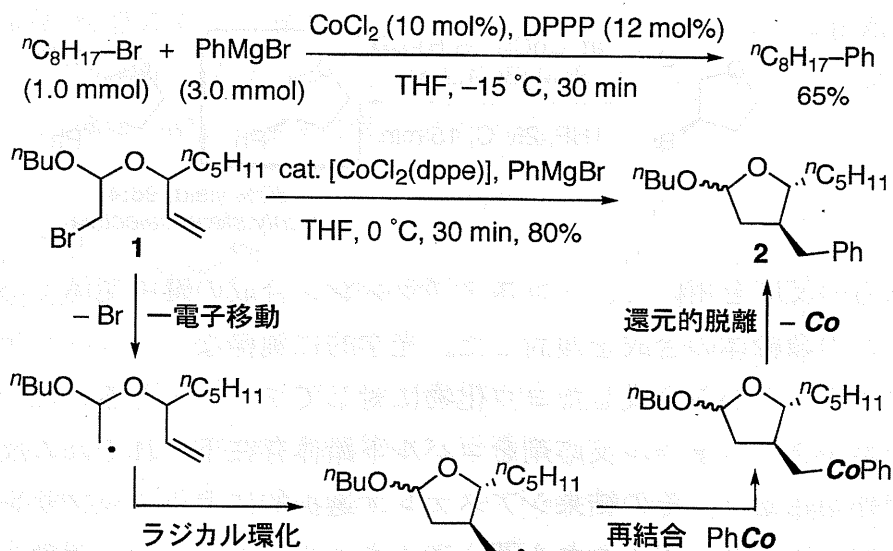
ハロゲン化アルキルとアリルグリニャール反応剤ならびにベンジルグリニャール反応剤のカップリング反応について検討した。その結果、塩化コバルトホスフィン錯体存在下、第三級ハロゲン化アルキルとアリルあるいはベンジルグリニャール反応剤のカップリング反応により第四級炭素を構築できることを見いだした。本反応では通常のカップリング反応では β -水素脱離が問題となるため利用が困難な第二級ならびに第三級のハロゲン化アルキルを利用でき、これまでほとんど例のない反応である。また反応はコバルトアート錯体からハロゲン化アルキルへの一電子移動を経て進行し、従来の交差カップリング反応とは異なる反応機構で進行していることも明らかにした。



1-2. コバルトジホスフィン触媒を用いたハロゲン化アルキルとアリールグリニャール反応剤の交差カップリング反応

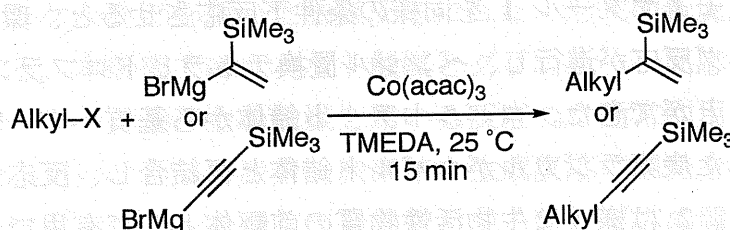
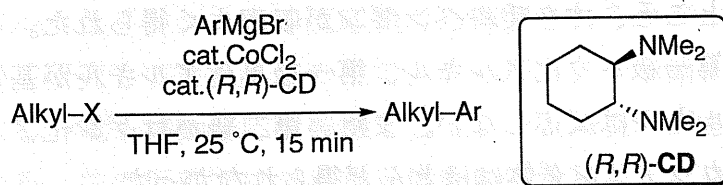
10 mol%の塩化コバルト[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]触媒存在下、THF 中 1-ブロモオクタンに対して三当量のフェニルグリニャール反応剤を作用させたところ、オクチルベンゼンが収率よく得られた。ハロゲン化アルキルとしては第一級ヨウ化アルキル、第一級臭化アルキルが基質として利用できる。塩化アルキルは反応しない。また、第二級ハロゲン化アルキルを用いた場合には交差カップリング体はほとんど得られなかった。

またブromoアセタール **1** を同様の条件下反応させると、環化反応に引き続きカップリング反応が進行し、ベンジル置換テトラヒドロフラン誘導体 **2** を高収率で得ることができた。コバルトアート錯体から基質への一電子移動に引き続き、生成した炭素ラジカルがコバルト錯体と再結合し、反応が進行するものと考えている。**2** は様々な生物活性物質の前駆体として有用である。複雑な骨格の **2** の合成には通常多段階を要する。一方、本分子変換反応では市販の薬品から一段階で容易に合成できるブromoアセタールを原料として、コバルト触媒を用いて一挙に炭素-炭素結合を二つ構築し、**2** を効率よく得ることができた。また本反応ではラジカル反応でよく利用されるトリアルキルスズ化合物を使う必要がない。トリアルキルスズ化合物は一般に毒性が高く、これを使わないラジカル反応の開発が求められていたが、我々はコバルト触媒により達成した。

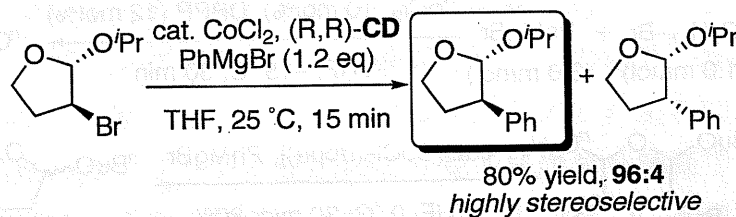


1-3. コバルトジアミン触媒を用いたハロゲン化アルキルとアリール、アルケニル、アルキニルグリニャール反応剤の交差カップリング反応

コバルトジアミン触媒による第一級、第二級ハロゲン化アルキルとアリールグリニャール反応剤の交差カップリング反応が効率よく進行することを見いだした。また、コバルトアセチルアセトナート存在下、TMEDA 溶媒中、第一級ならびに第二級ハロゲン化アルキルのアルケニル化、アルキニル化反応が進行することも明らかとなった。

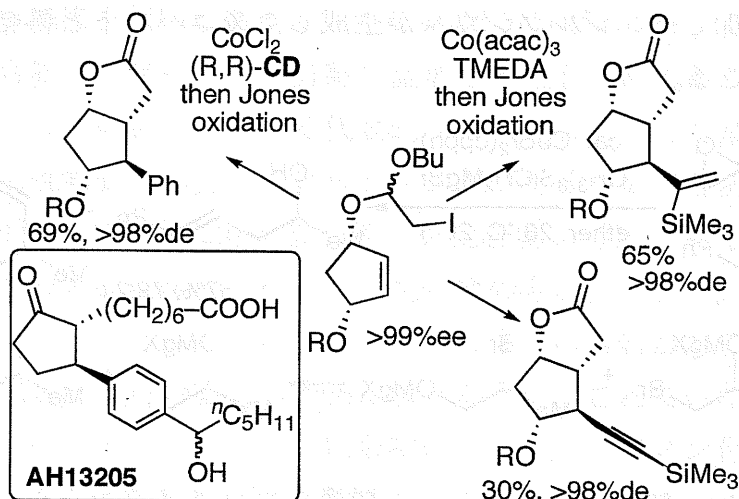


次にハロアセタールを用いた交差カップリング反応について検討した。テトラヒドロピラン誘導体を用いてカップリング反応を行ったところ、 β -アルコキシ脱離が起こることなく反応は進行し、目的のカップリング体が収率良く得られた。しかし立体選択性については 60 対 40 と、低いものであった。一方、五員環のテトラヒドロフラン誘導体に対して同様の条件で反応を行ったところ、立体選択的に反応が進行し、96 対 4 でトランス体が優先的に得られた。



これらの反応を用いて、プロスタグランジン合成の鍵中間体であるコーリーラクトンの類縁体の合成を検討した。光学的に純粋なシクロペンテンジオールモノアセタートから合成したヨウ化物に対してフェニルあるいはアルケニル、アルキニルグリニャール反応剤をコバルト錯体存在下それぞれの反応に適切な条件で作用させた。その結果ジアステレオ選択的に環化カップリング反応が進行し、フェニル基、アルケニル基、アルキニル基がそれぞれ置換したコーリー

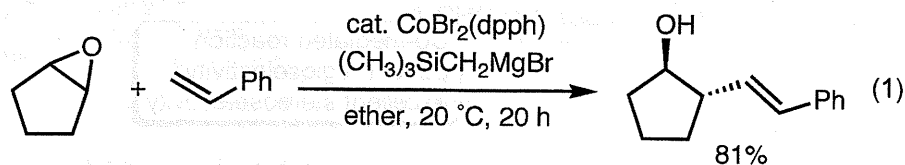
ラクトン類縁体を得た。そして次にこれらの反応のうち環化アリール化反応を鍵反応とした非天然プロスタグランジンAH13205の合成に成功した。



1-4. コバルト触媒を用いたハロゲン化アルキルあるいはエポキシドとスチレンの溝呂木ーヘック型反応

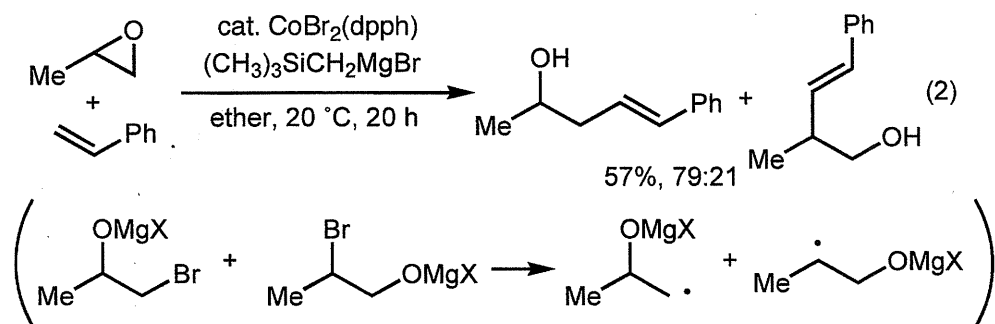
当研究室では以前、コバルト触媒からの一電子移動によってできるラジカル種を利用したハロゲン化アルキルとスチレンの溝呂木ーヘック型カップリング反応を見いだした。今回ハロゲン化アルキルの代わりにエポキシドを用いることでβ-ヒドロキシアルキルラジカルが生成し、スチレンと反応させることでホモシンナミルアルコールが生成することを見いだした。

アルゴン雰囲気下、臭化コバルトと1,6-ビスジフェニルホスフィノヘキサンをエーテル中室温で30分攪拌しコバルト錯体を調製する。ここにシクロペンテンオキシドとスチレンを加えた後、0℃で臭化トリメチルシリルマグネシウムのエーテル溶液を作用させ、室温で20時間攪拌した。常法どおりの後処理を行うとエポキシドが開環しスチレンとカップリングしたアンチ体のホモシンナミルアルコール誘導体が81%の収率で得られた(式1)。



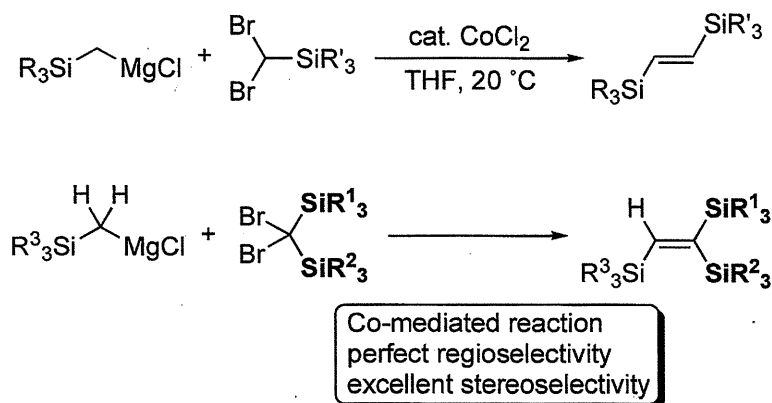
また基質としてプロピレンオキシドを用いたところ、エポキシドの1位にスチレンが付加した化合物が主生成物として得られた(式2)。このことから本反応の反応機構は次のように考えられる。コバルト反応剤から直接エポキシドに一電子移動が起きて対応するラジカルが生成したのではなく、まず系中の臭化

マグネシウムの作用によりブロモヒドリンのマグネシウム塩が生成する。これに対しコバルトから一電子移動が起こり、ラジカルが生成する。ラジカルがスチレンに付加しベンジルラジカルが生成した後コバルトと再結合し最後にβ水素脱離がおこる。



1-5. コバルト触媒を用いるシリル置換ジブロモメタンとシリルメチルマグネシウム反応剤による位置ならびに立体選択的 1,2-ジシリルエテンならびに 1,1,2-トリシリルエテンの合成

ビニルシランは有機合成上有用な化合物であり、多くの調製法が開発されている。これに対して複数のシリル基を置換基としてもつアルケンの製法はそれほど多くない。従来から知られているビスシリル化やシリルアセチレンに対するヒドロシリル化というアプローチとは異なり、コバルト触媒共存下に、シリル置換ジブロモメタンとグリニャール反応剤から二つあるいは三つの異なるシリル基をもつアルケンを合成することに成功した。

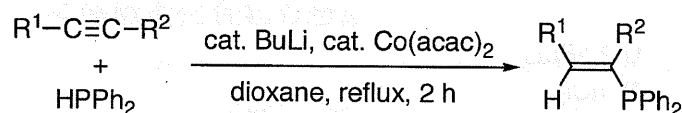


ジブロモジシリルメタンとシリルメチルマグネシウムの反応ではコバルト塩が化学量論量必要である。塩化コバルトとこれに対して 4 当量のグリニャール反応剤から調製したコバルトのアート錯体を用いる。反応は次のように進行する。ハロゲンとコバルトの交換がまず起こりコバルトのアート錯体が生成する。次にコバルト上のひとつのシリルメチル基が隣接する炭素上へ移動し、臭素イ

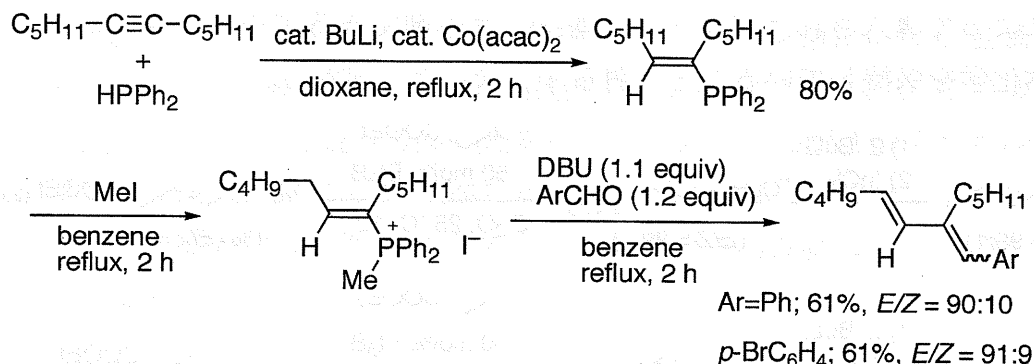
オンを追い出す。最後にβ脱離によってコバルトと水素が抜けることで 1,1,2-トリシリルエテンが得られる。

1-6. コバルト触媒を用いるアルキンのシン-ヒドロホスフィン化反応

有機リン化合物は化学の多くの分野で重要な地位を占めており、様々な役割を演じている。よく研究されている代表的なリン化合物として遷移金属触媒の配位子、生理活性物質、超分子のビルディングブロックなどをあげることができる。炭素-炭素多重結合に対する三価リン化合物の付加であるヒドロホスフィン化反応がもっとも直接的な有機リン化合物の合成法である。ところが五価のリン化合物によるヒドロホスホン化反応には多くの報告があるにもかかわらず三価のリン化合物を用いる反応の例はほとんど報告されていない。今回コバルト触媒を用いることでアセチレン化合物のヒドロホスフィン化反応が容易にしかもシン選択的に進行することを見いだした。



ジフェニルホスフィン (10 mmol) に対してブチリチウム (2 mmol) を加え、ジフェニルホスフィドとジフェニルホスフィンのオレンジ色混合物を得る。ここに触媒量のコバルトのアセチルアセトナートと 6-ドデシン (1 mmol) を加える。ジオキサン中で2時間還流下に加熱すると、シン付加体である 1-ペンチル-1-ヘプテニルジフェニルホスフィンが 80%の収率で得られる。単離したホスフィンを用いてヨードメタンで処理するとホスホニウム塩となる。この塩に DBU 存在下にベンズアルデヒドを作用させると共役ジエンが生成する。

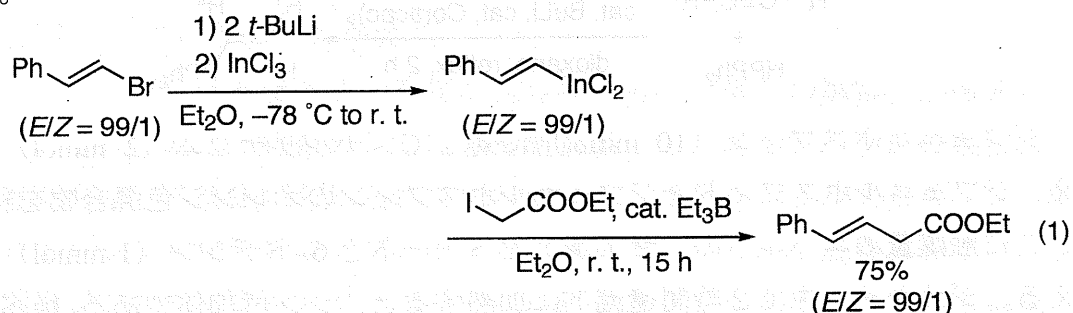


この基盤研究 (B) を進めていく過程で、コバルト触媒を用いる反応以外にもいくつかの新反応を開発することができた。次にそれらについてまとめる。

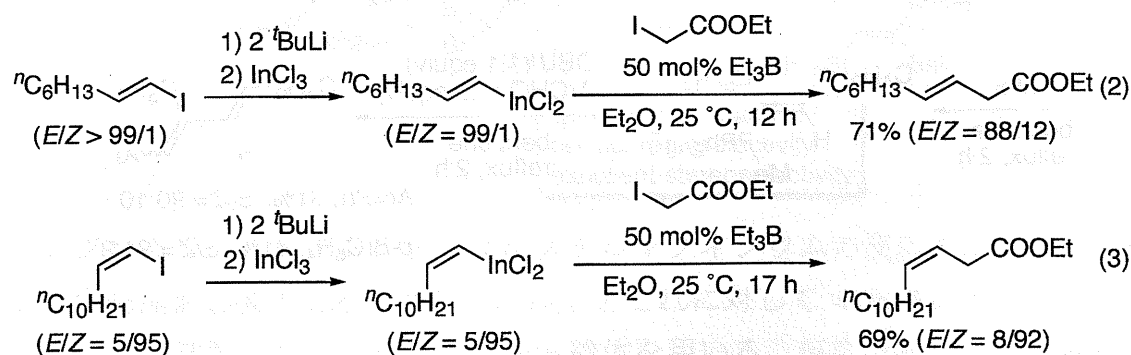
2. 有機インジウム化合物を用いた α -ハロカルボニル化合物のラジカルアルケニル化、アルキニル化、フェニル化

ラジカル反応による有機ハロゲン化物のアルケニル化反応は、一般に困難であり、ラジカル還元やラジカルアリル化反応と比べてその報告例は限られている。そこで、インジウムラジカルを脱離基として用いるラジカル機構によるアルケニル化反応を計画し、検討を行った。

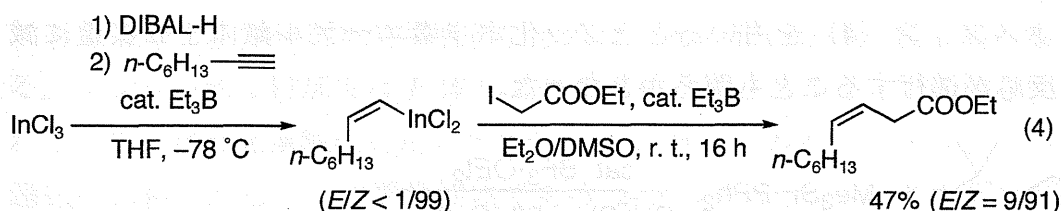
触媒量のトリエチルボラン存在下、 α -ヨードエステルに対して β -スチリルインジウムジクロリドを作用させたところ、室温という穏和な条件でラジカルスチリル化反応が収率よく進行した (式1)。この反応は様々な α -ヨードカルボニル化合物及び α -ブロモカルボニル化合物に適用できることを明らかにした。



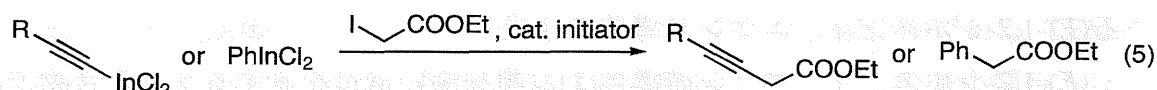
また、このアルケニルインジウムを用いたラジカルアルケニル化反応では、これまでのラジカルアルケニル化反応とは異なり、芳香環や電子求引性基の置換していないアルケニル基の導入が可能であることを見出だした。さらに、本反応によって導入されたアルケニル基は、反応剤であるアルケニルインジウムの立体化学を保持していることが明らかとなった (式2, 3)。



さらにアルキンのラジカルヒドロインジウム化によって得られる Z -アルケニルインジウムをこのラジカルアルケニル化反応にワンポットで用いることにも



同様に、ラジカル開始剤共存下、アルキニルインジウムジクロリドを α -ヨードカルボニル化合物に作用させるとラジカルアルキニル化反応が進行することを見出した。さらに、フェニルインジウムジクロリドを用いることにより、通常は非常に困難である分子間ラジカルフェニル化反応も達成した(式5)。

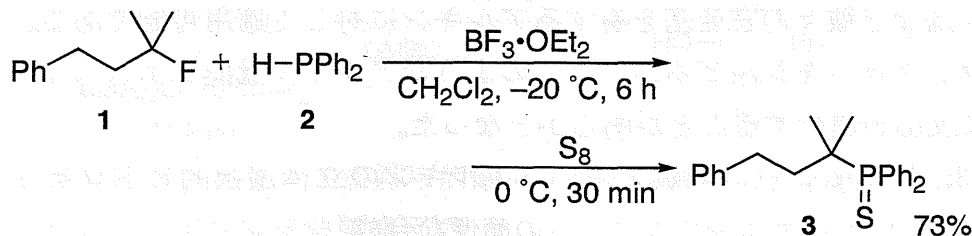


3. 有機リンおよび有機硫黄化合物の合成

3-1. 三フッ化ホウ素による第三級フッ化アルキルを用いたジフェニルホスフィンアルキル化

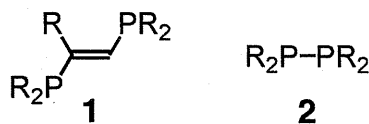
当研究室では三フッ化ホウ素が効率よく炭素－フッ素結合を活性化し、穏和な条件下で第三級フッ化アルキルからカルボカチオンが発生することを既に報告している。このカチオンはシリルエノラートやアリルシラン等の求核剤で捕捉可能である。今回、ホウ素化合物と強固な酸－塩基複合体を形成することが知られているホスフィンも求核剤として用いることができることを見いだしたので詳細に検討を行った。

アルゴン雰囲気下、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3-フルオロ-3-メチル-1-フェニルブタン (1) と 1.2 当量のジフェニルホスフィン (2) の塩化メチレン溶液に 1.0 当量の三フッ化ホウ素エーテル錯体を加え 6 時間攪拌した。次いで硫黄を $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ で加えさらに 30 分攪拌した。常法通りの後処理を行うと、対応する第三級アルキル置換ホスフィンスルフィド **3** が収率 73% で得られた。さらに、ジフェニルホスフィンだけでなく、ジシクロヘキシルホスフィンを用いても同様の条件でアルキル化反応が収率良く進行した。



$$\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})_2\text{F} + \text{Me}_3\text{Si-PPh}_2 \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, -20^\circ\text{C}, 3\text{ h}]{\text{cat. BF}_3\cdot\text{OEt}_2} \text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})_2\text{P(=S)Ph}_2 \xrightarrow[0^\circ\text{C}, 30\text{ min}]{\text{S}_8} \text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})_2\text{P(=S)Ph}_2 \quad \text{3} \quad 68\%$$

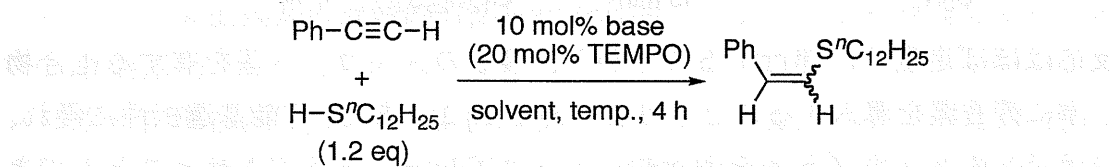
(E)-1,2-ジホスフィノエテン誘導体(1)は興味深い構造を有するリン化合物である。しかしながらその合成例は限られており、かつ過酷な条件が必要である。一方で、末端アルキンに対してリンーリン結合を有するビホスフィン(2)を付加させると1,2-ジホスフィノエテンが簡便に合成できると考えられる。しかしながらビホスフィン類は一般に空気や水に対して不安定であり、非常に取り扱いの難しい化合物である。


$$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P}-\text{H} \\ \text{Ph}_2\text{P}-\text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{Et}_3\text{N}} [\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2] \xrightarrow[\text{benzene, reflux}]{\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ \text{azo initiator} \end{array}} \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{PPh}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph}_2\text{P} \quad \text{H} \end{array} \quad (E) \text{ selective}$$

本反応は比較的温和で中性に近い条件下で進行するため、基質としてカルボニル基など種々の官能基を有するアルキンに対して適用可能である。また、テトラシクロヘキシルビホスフィンのようなアルキル置換ビホスフィンからも同様に反応が進行することが明らかとなった。

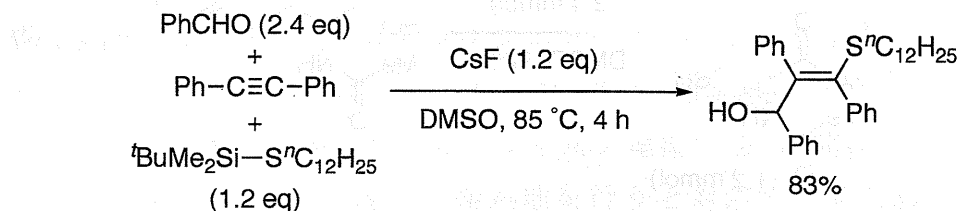
10

アルキンにチオールを付加させる反応はアルケニルスルフィドの合成法として有用である。立体選択的に合成できれば、その有用性は一段と高いものになる。ラジカル的な付加では *E* 体と *Z* 体のアルケニルスルフィドの混合物が得られる。また遷移金属触媒を用いた場合には *E* 体のアルケニルスルフィドが立体選択的に得られるが、位置異性体である 2-アルキルチオ-1-アルケンが副生するという問題がある。これに対し今回、セシウム触媒を用いてアルキンのヒドロチオール化を行うと、反応は立体ならびに位置選択的に進行し(*Z*)体の 1-アルケニルアルキルスルフィドが収率よく得られることを見いだした。反応溶媒としては DMSO が最もよく、NMP やジオキサンでは転化率が低下し、選択性も低くなる。炭酸セシウムを塩基として用い、ラジカル禁止剤である TEMPO の共存下に反応を行うことが必須である。TEMPO なしでは塩基が関与しないラジカル経由の反応が競争的に起こるため立体選択性が低下する。



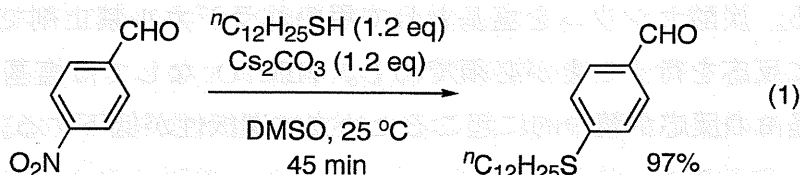
1-オクチンや 4-オクチンのような脂肪族アルキンでは反応が進行しないが、プロパルギルアルコール、ホモプロパルギルアルコールならびにビスホモプロパルギルアルコールでは収率よくヒドロチオール化反応が進行する。反応機構は次のように考えている。(1)チオラートアニオンが、アルキンに対してトランス付加して、アルケニルアニオン種を与える。(2)このアニオンがチオールから水素を引抜くことによって生成物を与えると同時にチオラートアニオンを再生するというものである。

チオールの代わりにアルキルシリルスルフィドを用いると、アルケニルアニオンをさらに次の炭素-炭素結合生成反応に利用することができる。ベンズアルデヒド共存下にジフェニルアセチレンを基質として反応を行うと、三成分連結反応となる。

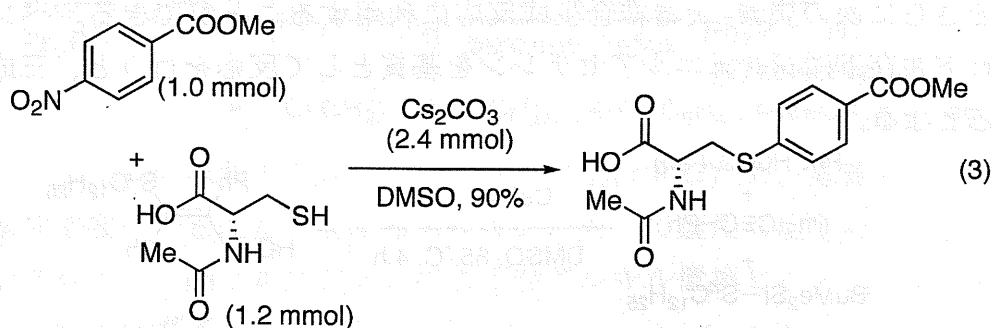
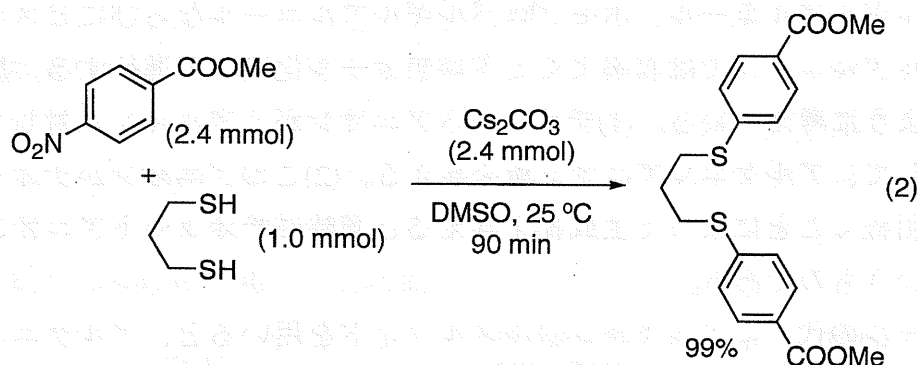


3-4. ジメチルスルホキシド溶媒中炭酸セシウムを用いた芳香族ニトロ化合物のチオールによる芳香族求核置換反応

4-ニトロベンズアルデヒド (0.50 mmol) と 1-ドデカンチオール (0.60 mmol) の混合物に対してジメチルスルホキシド (DMSO, 3 mL) 溶媒中炭酸セシウム (0.60 mmol) を室温で 45 分間作用させると、ニトロ基がドデシルチオ基で置換されたスルフィドが 97% の収率で得られた (eq 1)。本反応では、炭酸セシウムが最も効果的な塩基であり、炭酸カリウムや炭酸ナトリウム、トリエチルアミンでは収率は大幅に低下した。同様の反応は塩基の存在下へキサメチルホスホルアミド (HMPA) 溶媒中でも進行することが知られている。本反応では発がん性が指摘されている HMPA の代わりに DMSO を溶媒として利用できることが興味深い。



反応はほぼ定量的に進行することから、複数のメルカプト基を有する化合物に一挙に芳香環を導入することも可能である (eq 2)。また、官能基選択性に優れ、システインのメルカプト基を選択的にニトロアレーンと反応させることもできる (eq 3)。



4. α -シリル置換および α, α -ジシリル置換有機銅反応剤の調製とその有機合成的利用

4-1. アート型銅中心での 1,2-転位を利用したリチウムカルベノイドからの有機銅反応剤の調製

二つの有機ケイ素基で安定化されたカルベノイドを鍵中間体として、種々の有機マグネシウム反応剤と一価銅塩をそれに反応させることで多様なシリル二置換アルキル銅種を調製できることを見出した。特に 1,2-転位で導入する炭素置換基を検討するなかで、通常銅反応剤のダミーリガンドとして用いられるシアノ基と 2-チエニル基についてはその対カチオンとなる金属イオンをリチウムもしくはマグネシウムで使い分けることにより選択性のスイッチングに成功した。その他には、分子内に電子求引性基を有したり、自身が大きな π -共役系で構成された芳香族アニオンはその安定性から転位能が低いと予想されたが、対カチオンをマグネシウムとして作用させれば、対応する銅反応剤が中程度以上の転化率で調製できることを明らかにした。

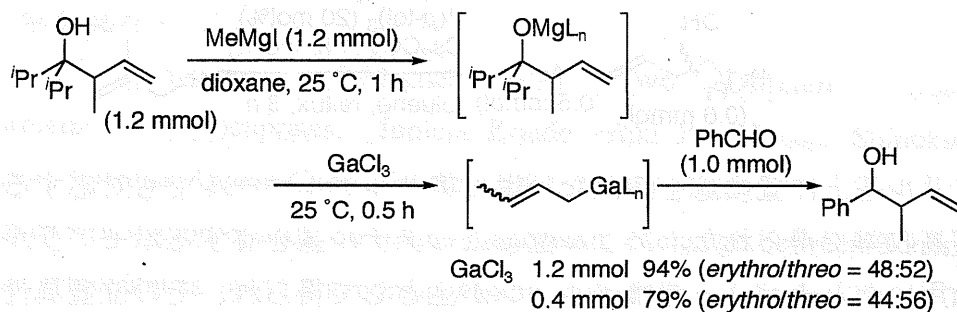
4-2. 炭素置換基の連続的 1,2-転位を利用したシリルジクロロカルベノイドの二官能基化

ケイ素置換基で安定化されたジクロロリチウムカルベノイドに対し、グリニャール反応剤とシアン化銅(I)とを 2:1 で混合して得られる、有機銅反応剤を作用させると高次クプラートを經由して 1,2-転位が二回起こり、有機基を 2 つ有する銅反応剤が得られることを見いだした。一方アルキルリチウムとシアン化銅(I)の 2:1 混合で得られる有機銅反応剤を用いると、アルキル基とシアノ基が一つずつ入った銅反応剤が得られた。また、二種のグリニャール反応剤とヨウ化銅(I)を適当な順序でこのカルベノイドに作用させると、異なる有機基を一つずつ有する銅反応剤が調製可能であることを明らかにした。これら得られた銅反応剤は種々の求電子剤により捕捉可能であり、また空気酸化することで対応するカルボニル化合物へ変換できることも明らかにした。

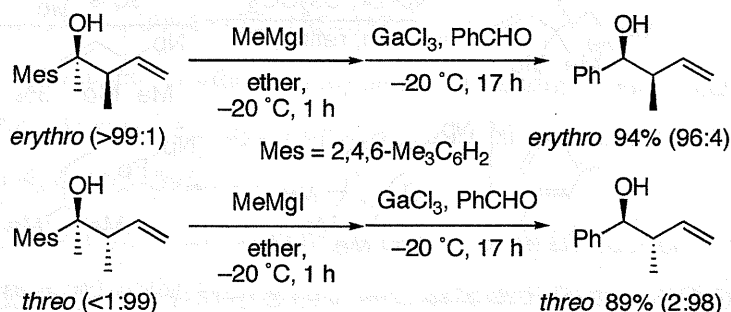
5. ニッケル触媒存在下でのトリアルキルボランによるアルデヒドのアルキル化反応

5 mol%のビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケルと 10 mol%のトリ (*tert*-ブチル) ホスフィンのトルエン溶液を 0 °C で 10 分間攪拌した。次いでベンズアルデヒドと二当量のトリエチルボランを加え室温で 24 時間攪拌した。3M の塩酸で反応を停止し、常法通りの後処理を行うと対応する第二級アルコールが 45%という中程度の収率ながら得られた。

さらにアルデヒドやケトンを共存下にレトロアリル化反応を起こさせると、アルデヒドやケトンがアリル化された生成物が収率よく得られる。



これに対してメチシル基とメチル基をもつホモアリルアルコールではエーテル中-20 °Cという低温でもレトロアリル化を起こすことが明らかとなった。出発物質であるホモアリルアルコールのエリトロ体、トレオ体を分離して、それぞれ反応させるとエリトロ体からはエリトロ体のホモアリルアルコールが、そしてトレオ体からはトレオ体のホモアリルアルコールが生成することを見いだした。レトロアリル化とこれにつづくアルデヒドのアリル化反応がともに六員環いす型遷移状態を経由して進行するためであると考えている。

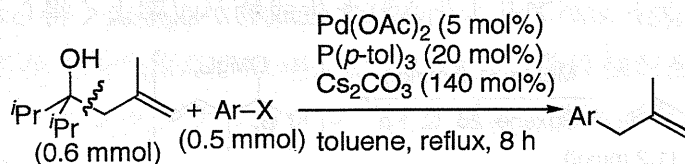


6-2. パラジウム触媒存在下でのレトロアリル化を利用したホモアリルアルコールによるハロゲン化アリールの立体及び位置選択的アリル化反応

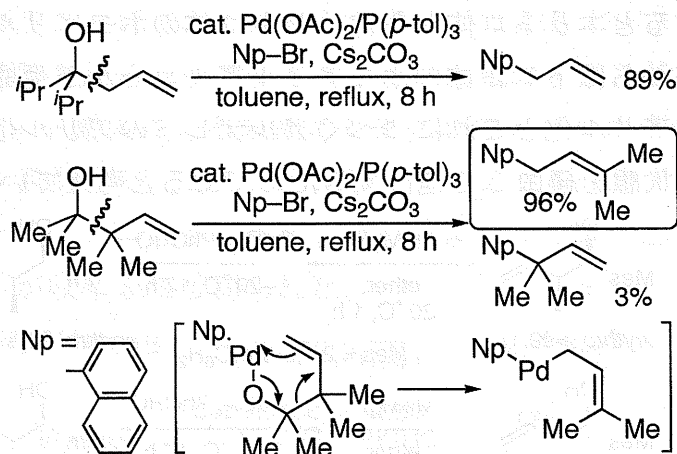
遷移金属触媒を用いたハロゲン化アリールとアリル金属反応剤の交差カップリング反応は、アリルベンゼンの合成法として大変有用である。このアリル化反応において、このアリル基上に置換基が存在する場合、様々な異性体が生成してくる可能性がある。よってこのアリル化反応においては、位置及び立体選択性の制御が重要な課題であるが、一般にその制御は容易ではない。

今回、ホモアリルアルコールをアリル源とするパラジウム触媒を用いたハロゲン化アリールのアリル化反応を見いだした。たとえば第三級ホモアリルアルコール 0.6 mmol と 1-ブロモナフタレン 0.5 mmol を、5 mol%の酢酸パラジウム、20 mol%のトリ (パラトリル) ホスフィン、140 mol%の炭酸セシウム存在下、トルエン中で 8 時間加熱還流する。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラ

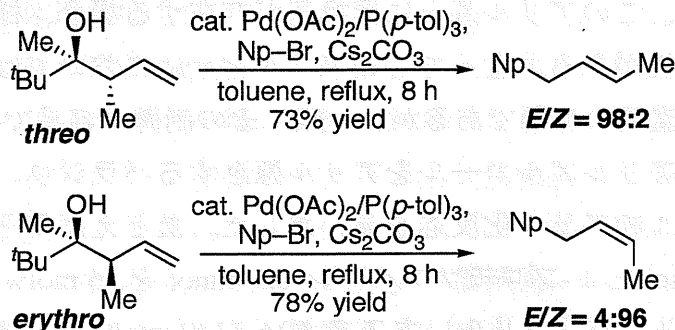
フィーで精製したところ、メタリル化された生成物が 86% の収率で得られた。



アリル基上に置換基を持たないホモアリルアルコールでも対応するアリル化体が高収率で得られた。アリル位に二つメチル基を有するホモアリルアルコールを用いたときは、三置換アルケンが主として得られ、その位置異性体と考えられる一置換アルケンはほとんど得られなかった。この位置選択性に関しては、アルコキシパラジウムからレトロアリル化が起こり、還元的脱離が速やかに起こったと考えるとうまく説明できる。



出発物質であるホモアリルアルコールのヒドロキシル基の根元の置換基を、*t*-ブチル基とメチル基に変えて反応を行った。すると、トレオ体からは *E* 体が、エリトロ体からは *Z* 体が高い立体選択性で得られた。この結果はパラジウム上でレトロアリル化が起こる際、六員環いす型遷移状態をとると考えると理解できる。



研究発表

(1) 学会誌など

- 1) Consecutive Double 1,2-Migration of Two Different Groups in Silyl(dichloromethyl)cuprates. Junichi Kondo, Yuki Ito, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 106–108.
- 2) Synthesis of cyclopropanes via iodine-magnesium exchange between 3-iodomethyl-1-oxacyclopentanes and organomagnesium reagents. Takashi Tsuji, Tomoaki Nakamura, Hideki Yorimitsu, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 973–978.
- 3) Synthesis of Pyrimidines via Base-induced Condensation of α -Chloro Oxime Derivatives. Takayuki Tsuritani, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 122–123.
- 4) Halofluorination of alkenes with ionic liquid EMIMF(HF)_{2.3}. Hideaki Yoshino, Seiji Matsubara, Koichiro Oshima, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Yasuhiko Ito, *J. Fluorine Chem.*, **2004**, *125*, 455–458.
- 5) Triethylborane-Induced Radical Allylation Reaction with Zirconocene-Olefin Complex. Koji Hirano, Kazuya Fujita, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 593–595.
- 6) Disulfidation of Alkynes and Alkenes with Gallium Trichloride. Shin-ichi Usugi, Hideki Yorimitsu, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 601–603.
- 7) Palladium-Catalyzed H-D Exchange Reaction under Hydrothermal Condition. Seiji Matsubara, Yutaka Yokota, and Koichiro Oshima, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 294–295.
- 8) Boron trifluoride-catalyzed reaction of alkyl fluoride with silyl enolate, allylsilane, and hydrosilane. Koji Hirano, Kazuya Fujita, Hideki Yorimitsu, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 2555–2557.
- 9) Phosphane-Free Rhodium Catalyst in an Anionic Micellar System for [4+2] Annulation of Dienynes. Dai Monoda, Hidenori Kinoshita, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1860–1862.
- 10) Direct Preparation of Allylic Zirconium Reagents from Zirconocene-Olefin Complexes and Alkenes. Kazuya Fujita, Hideki Yorimitsu, Hiroshi Shinokubo, and

Koichiro Oshima, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 3302–3307.

- 11) Transformation of Zirconocene-Olefin Complexes into Zirconocene Allyl Hydride and Their Use as Dual Nucleophilic Reagents: Reactions with Acid Chloride and 1,4-Diketone. Kazuya Fujita, Hideki Yorimitsu, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6776–6783.
- 12) Palladium-Catalyzed Decarboxylation and Decarbonylation under Hydrothermal Conditions: Decarboxylative Deuteration. Seiji Matsubara, Yokota Yutaka, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 2071–2073.
- 13) A mild ring opening fluorination of epoxide with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium oligo hydrogenfluoride (EMIMF(HF)_{2.3}). Hideaki Yoshino, Kenichi Nomura, Seiji Matsubara, Koichiro Oshima, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Yasuhiko Ito, *J. Fluorine Chem.*, **2004**, 125, 1127–1129.
- 14) Hydrosilylation of Alkynes with a Cationic Rhodium Species Formed in an Anionic Micellar System. Akinori Sato, Hidenori Kinoshita, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 2217–2220.
- 15) Cobalt-Catalyzed Allylic Substitution Reaction of Allylic Ethers with Phenyl and Trimethylsilylmethyl Grignard Reagents. Keiya Mizutani, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 832–833.
- 16) Preparation of Deuterium Labelled Organophosphonium Salts (Witting Salts) under Hydrothermal Condition Catalyzed by Molecular Sieves. Mitsuru Yamamoto, Koichiro Oshima and Seiji Matsubara, *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 846–847.
- 17) S_N2 Type Hydrolysis of Secondary Alkyl Halides and Sulfonates in Hydrothermal Water. Yuki Yamazaki, Takaharu Hirayama, Koichiro Oshima and Seiji Matsubara, *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 864–865.
- 18) H–D exchange reaction on benzene ring of polystyrene in hydrothermal deuterium oxide with platinum(IV) oxide catalyst. Mitsuru Yamamoto, Yutaka Yokota, Koichiro Oshima, and Seiji Matsubara, *Chem. Commun.* **2004**, 1714–1715.
- 19) Preparation of *cis*-2-aminocyclopropanol: [2+1] cycloaddition reaction of bis(indozincio)methane with α -ketoimine. Kenichi Nomura, Koichiro Oshima, and Seiji Matsubara, *Tetrahedron*, **2004**, 45, 5957–5959.
- 20) Reaction of Silyldihalomethylolithiums with Nitriles: Formation of α -Keto Acylsilanes via Azirines and 1,3-Rearrangement of Silyl Group from C to N. Kazunari Yagi, Takayuki Tsuritani, Kazuaki Takami, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro

Oshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8618–8619.

- 21) Witting Type Methylenation of Ketones with Bis(iodozincio)methane and Ionic Liquid. Hideaki Yoshino, Masami Kobata, Yuhei Yamamoto, Koichiro Oshima and Seiji Matsubara, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 1224–1224.
- 22) Cobalt-Catalyzed Regio- and Stereoselective Allylzincation of 1-Phenyl-1-alkynes. Toshihiro Nishikawa, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Synlett*, **2004**, *9*, 1573–1574.
- 23) Development of Radical Reactions with Zirconocene Complexes as Electron Transfer Reagents. Kazuya Fujita, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 1727–1736.
- 24) Cobalt-catalyzed Cross-coupling Reaction of Chloropyridines with Grignard Reagents. Hirohisa Ohmiya, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 1240–1241.
- 25) Water Enables Direct Use of Allyl Alcohol for Tsuji-Trost Reaction without Activators. Hidenori Kinoshita, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4085–4088.
- 26) Synthesis of Silyl Aziridines and α -Amino Acylsilanes with Silyldibromomethylithium. Kazunari Yagi, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4339–4341.
- 27) Radical Alkenylation of α -Halo Carbonyl Compounds with Alkenylindiums. Kazuaki Takami, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4555–4558.
- 28) Platinum(IV) Oxide Catalyzed H-D Exchange Reactions in Arylsilanes. Mitsuru Yamamoto, Koichiro Oshima, and Seiji Matsubara, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 5015–5017.
- 29) Boron Trifluoride-Mediated Alkylation of Diphenylphosphine with *tert*-Alkyl Fluoride. Koji Hirano, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4873–4875.
- 30) Cobalt-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Alkyl Halides with Allylic and Benzylic Grignard Reagents and Their Application to Tandem Radical Cyclization/Cross-Coupling Reactions. Hirohisa Ohmiya, Takashi Tsuji, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5640–5648.
- 31) Ruthenium Catalyzed Deuterium Labelling of α -Carbon in Primary Alcohol and Primary /Secondary Amine in D₂O. Masaaki Takahashi, Koichiro Oshima, and

- Seijiro Matsubara, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 192–193.
- 32) Cobalt-Mediated Mizoroki–Heck-Type Reaction of Epoxide with Styrene. Yousuke Ikeda, Hideki Yorimitsu, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 1631–1634.
- 33) Phosphorus-Bridged [1.1]Ferrocenophane with *syn* and *anti* Conformations. Tsutomu Mizuta, Yuki Imamura, and Koichiro Oshima, *Organometallics*, **2005**, *5*, 990–996.
- 34) Synthesis of (*E*)-1,2-Diphosphanylene derivatives from Alkynes by Radical Addition of Tetraorganodiphosphane Generated In Situ. Akinori Sato, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1694–1696.
- 35) Preparation of α -silyl- or α,α -bis(silyl)-substituted alkylcopper reagents and their synthetic use. Junichi Kondo, Atsushi Inoue, Yuki Ito, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 3361–3369.
- 36) A Mild Method for Halofluorination of Alkenes with Ionic Liquid EMIMF(HF)_{2.3}. Hideaki Yoshino, Seijiro Matsubara, Koichiro Oshima, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, and Yasuhiko Ito, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 121–123.
- 37) Cobalt-Catalyzed *syn* Hydrophosphination of Alkynes. Hirohisa Ohmiya, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2368–2370.
- 38) Ruthenium-catalyzed Isomerization of Alkenol into Alkanone in Water under Irradiation of Microwaves. Kenichi Ishibashi, Masaaki Takahashi, Yutaka Yokoi, Koichiro Oshima, and Seijiro Matsubara, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 664–665.
- 39) Synthesis of Medium- and Large-Sized Lactones in an Aqueous–Organic Biphasic System. Hidenori Kinoshita, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2397–2400.
- 40) Radical Allylation, Vinylation, Alkynylation, and Phenylation Reactions of α -Halo Carbonyl Compounds with Organoboron, Organogallium, and Organoindium Reagents. Kazuaki Takami, Shin-ichi Usugi, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Synthesis*, **2005**, *5*, 0824–0839.
- 41) Regio- and Stereoselective Approach to 1,2-Di- and 1,1,2-Trisilylenes by Cobalt-Mediated Reaction of Silyl-Substituted Dibromomethanes with Silylmethylmagnesium Reagents. Hirohisa Ohmiya, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3488–3490.
- 42) Structure of Bis(iodozincio)methane in THF Solution. Seijiro Matsubara,

- Koichiro Oshima, Hideki Matsuoka, Kozo Matsumoto, Kazuhiko Ishikawa, and Eiichiro Matsubara, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 952–953.
- 43) Pentamethylcyclopentadienide in organic synthesis: nucleophilic addition of lithium pentamethylcyclopentadienide to aromatic aldehydes and carbon–carbon bond cleavage of the adducts affording the parent aldehydes. Kazunari Yagi, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Tetrahedron*, **2005**, 46, 4831–4833.
- 44) A new method for the synthesis of acyltitanium complexes and their application to copper-mediated acylmetallation of carbon-carbon multiple bonds in aqueous media. Zhenfu Han, Takuma Fujioka, Shin-ichi Usugi, Hideki Yorimitsu, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 1622–1623.
- 45) Preparation of Enolate–Homoenolate Species as (Z)- γ -Siloxyallylmetal Equivalents: Sequential 1,4-Addition of Bis(iodozincio)methane to 1,4-Dicarbonylbutenes and Cyclopropanation. Takaharu Hirayama, Koichiro Oshima, and Seiji Matsubara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 3293–3296.
- 46) Stereoselective Hydrothiolation of Alkynes Catalyzed by Cesium Base: Facile Access to (Z)-1-Alkenyl Sulfides. Azusa Kondoh, Kazuaki Takami, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 6468–6473.
- 47) Gallium-Mediated Allyl Transfer from Bulky Homoallylic Alcohol to Aldehydes via Retro-allylation: Stereoselective Synthesis of Both *erythro*- and *threo*-Homoallylic Alcohols. Sayuri Hayashi, Koji Hirano, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3577–3579.
- 48) Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Aryl Halides with Allylic Zirconium Reagents Generated in situ from Zirconocene(alkene) Complexes. Koji Hirano, Kazuya Fujita, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Synlett*, **2005**, 11, 1787–1788.
- 49) Nickel-Catalyzed Alkylation of Aldehydes with Trialkylboranes. Koji Hirano, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4689–4691.
- 50) Stereospecific and Stereoselective Preparation of 2-(1-Hydroxyalkyl)-1-alkylcyclopropanols from α,β -Epoxy Ketones and Bis(iodozincio)methane. Kenichi Nomura, Koichiro Oshima, and Seiji Matsubara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5860–5863.
- 51) Preparation and Reaction of 2-Aryl-3-silyl-1,3-butadiene. Zenichi Ikeda, Koichiro Oshima, and Seiji Matsubara, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4859–4861.
- 52) Structure and reactivity of bis(iodozincio)methane solution. Seiji Matsubara,

- Hideaki Yoshino, Yuhei Yamamoto, Koichiro Oshima, Hideki Matsuoka, Kozo Matsumoto, Kazuhiko Ishikawa, Eiichiro Matsubara, *J. Org. Chem.*, **2005**, 690, 5546–5551.
- 53) 1,2-Migration of Phosphorus-Centered Anions on Ate-type Copper Carbenoids and Its Application for the Synthesis of New Potent Phosphine Ligands. Junichi Kondo, Hidenori Someya, Hidenori Kinoshita, Hiroshi Shinokubo, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5713–5715.
- 54) Structure and reactivity of bis(iodozincio)methane solution. Seiji Matsubara, Hideaki Yoshino, Yuhei Yamamoto, Koichiro Oshima, Hideki Matsuoka, Kozo Matsumoto, Kazuhiko Ishikawa, Eiichiro Matsubara, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5546–5551.
- 55) Fluorination with ionic liquid EMIMF(HF)_{2.3} as mild HF source. Hideaki Yoshino, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Yasuhiko Ito, Koichiro Oshima, Seiji Matsubara, *J. Fluorine Chem.*, **2006**, 127, 29–35.
- 56) Chlorodimethylaluminum-promoted nucleophilic addition of lithium pentamethylcyclopentadienide to aliphatic aldehydes and DDQ-mediated carbon-carbon bond cleavage of the adducts providing the parent aldehydes. Minoru Uemura, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Tetrahedron*, **2006**, 47, 163–166.
- 57) Nickel-Catalyzed Reactions of Silacyclobutanes with Aldehydes: Ring Opening and Ring Expansion Reaction. Koji Hirano, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 483–485.
- 58) Cobalt(diamine)-Catalyzed Cross-coupling Reaction of Alkyl Halides with Arylmagnesium Reagents: Stereoselective Constructions of Arylated Asymmetric Carbons and Application to Total Synthesis of AH13205. Hirohisa Ohmiya, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1886–1889.
- 59) Transition-Metal-Catalyzed Sequential Cross-Coupling of Bis(iodozincio)methane and –ethane with Two Different Organic Halides. Hideaki Yoshino, Narihiro Toda, Masami Kobata, Katsumi Ukai, Koichiro Oshima, and Seiji Matsubara, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 721–726.
- 60) Synthesis of Coordinatively Unsaturated Cobalt(II)-Alkyl Complexes Bearing Phosphorus-bridged [1.1]Ferrocenophanes. Yuki Imamoto, Tsutomu Mizuta, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 260–261.
- 61) Nucleophilic aromatic substitution reaction of nitroarenes with alkyl- or arylthio

- groups in dimethyl sulfoxide by means of cesium carbonate. Azusa Kondoh, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Tetrahedron*, **2006**, *47*, 2357–2360.
- 62) Cobalt-catalyzed cross-coupling reactions of alkyl halides with aryl Grignard reagents and their application to sequential radical cyclization/cross-coupling reactions. Hirohisa Ohmiya, Katsuyu Wakabayashi, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Tetrahedron*, **2006**, *47*, 2207–2213.
- 63) Palladium-Catalyzed Stereo- and Regiospecific Allylation of Aryl Halides with Homoallyl Alcohols via Retro-Allylation: Selective Generation and Use of σ -Allylpalladium. Sayuri Hayashi, Koji Hirano, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2210–2211.
- 64) Platinum Catalyzed H-D Exchange Reaction of Various Aromatic Compounds under Hydrothermal Condition. Mitsuru Yamamoto, Koichiro Oshima, and Seiji Matsubara, *Heterocycles*, **2006**, *67*, 353–359.
- 65) Cobalt- and rhodium-catalyzed cross-coupling reaction of Allylic ethers and halides with organometallic reagents. Hiroto Yasui, Keiya Mizutani, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 1410–1415.
- 66) Three-step α -Acylation of (*E*)-Cinnamate Esters with Inversion of Stereochemistry through Formation and Cleavage of Carbon–Pentamethylcyclopentadienyl Bonds. Minoru Uemura, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 408–409.
- 67) Pentamethylcyclopentadienide in organic synthesis: nucleophilic addition of lithium pentamethylcyclopentadienide to carbonyl compounds and carbon–carbon bond cleavage of the adducts yielding the parent carbonyl compounds. Minoru Uemura, Kazunari Yagi, Masayuki Iwasaki, Kenichi Nomura, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 3523–3535.
- 68) Oxidation of *gem*-Borylsilylalkylcoppers to Acylsilanes with Air. Junichi Kondo, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 1185–1187.
- 69) Radical Phosphination of Organic Halides and Alkyl Imidazole-1-carbothioates. Akinori Sato, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4240–4241.
- 70) Rhodium-Catalyzed Allyl Transfer from Homoallyl Alcohols to Aldehydes via Retro-allylation Followed by Isomerization into Ketones. Yuko Takada, Sayuri Hayashi, Koji Hirano, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Org. Lett.* **2006**, *8*,

2515–2517.

- 71) (総説) Innovative Reactions Mediated by Zirconocene. Kazuya Fujita, Hideki Yorimitsu, and Koichiro Oshima, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 110–119.
- 72) (総説) Transition Metal-Catalyzed Carbon – Carbon Bond Formation with Grignard Reagents—Novel Reactions with a Classic Reagent. Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2081–2091.
- 73) (総説) Recent advances in the use of tri(2-furyl)germane, triphenylgermane and their derivatives in organic synthesis. Hideki Yorimitsu and Koichiro Oshima, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 131–142.
- 74) (総説) 圧力鍋の話—超臨界水・水熱・マイクロ波の利用による重水中での有機化合物の水素-重水素交換反応. 松原誠二郎・大寫幸一郎, *有機合成化学協会誌*, **2005**, *63*, 56–63.
- 75) (解説) 座談会 国立大学は法人化で変わったか—大学の教育・研究は社会の負託に応えているか—. 野依良治・鈴木啓介・大寫幸一郎, *現代化学*, **2005**, *11*, 28–35.
- 76) (総説) Recent Progress in Asymmetric Allylic Substitutions Catalyzed by Chiral Copper Complexes. Hideki Yorimitsu and Koichiro Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4435–4439.
- 77) (総説) 炭素-金属結合の開裂制御による高選択的有機合成反応の開拓. 大寫幸一郎, *有機合成化学協会誌*, **2006**, *64*, 4–15.
- 78) (総説) New Synthetic Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes. Hideki Yorimitsu and Koichiro Oshima, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, *78*, 441–449.

(学会などでの発表)

1. 高見和明、味上達、依光英樹、大寫幸一郎
Triethylborane-mediated Hydrogallation and Hydroindation of Carbon-Carbon Multiple Bonds
1st International Symposium on Radical Chemistry (金沢) 平成16年11月
2. 大寫 幸一郎
Cobalt-Catalyzed New Organic Reactions
1st International Symposium on Electron Transfer Chemistry (大阪) 平成 17 年 3 月
3. 大宮寛久・依光 英樹・大寫 幸一郎
Cobalt-Catalyzed *syn*-Hydrophosphination of Alkynes
1st International Symposium on Electron Transfer Chemistry (大阪) 平成 17 年 3 月
4. 佐藤 章徳・依光 英樹・大寫 幸一郎
Concise Synthesis of (*E*)-1,2-Diphosphinoethene Derivatives by Radical Addition of Tetraorganobiphosphine Generated in situ across Alkynes
1st International Symposium on Electron Transfer Chemistry (大阪) 平成 17 年 3 月
5. 近藤淳一・依光英樹・大寫幸一郎
アート型銅カルベノイド上でのリンアニオンの 1,2-転位反応とその利用
日本化学会第 85 春季年会 (横浜) 平成 17 年 3 月
6. 大宮寛久・依光 英樹・大寫 幸一郎
コバルト触媒によるアルキンのヒドロホスフィン化反応
日本化学会第 85 春季年会 (横浜) 平成 17 年 3 月
7. 佐藤 章徳・依光 英樹・大寫 幸一郎
テトラオルガノビホスフィンのアルキンに対するラジカル付加反応による (*E*)-1,2-ジホスフィノエテン誘導体の合成
日本化学会第 85 春季年会 (横浜) 平成 17 年 3 月
8. 林沙悠梨・平野康次・依光英樹・大寫幸一郎
炭素-炭素結合開裂を利用したアリルガリウム反応剤の調製とその有機合成への利用
日本化学会第 85 春季年会 (横浜) 平成 17 年 3 月
9. 八木 一成・依光 英樹・大寫 幸一郎

ペンタメチルシクロペンタジエンの有機合成への利用

日本化学会第 85 春季年会 (横浜) 平成 17 年 3 月

10. 近藤 梓・高見 和明・依光 英樹・大寫 幸一郎

炭酸セシウム触媒によるチオールのアルキンへの付加反応

日本化学会第 85 春季年会 (横浜) 平成 17 年 3 月

11. 平野康次・依光英樹・大寫幸一郎

三フッ化ホウ素による第三級フッ化アルキルを用いたジフェニルホスフィンのアルキル化

日本化学会第 85 春季年会 (横浜) 平成 17 年 3 月

12. 大寫幸一郎

炭素-金属結合の開裂制御による高選択的有機合成反応の開拓

第 87 回有機合成シンポジウム (東京) 平成 17 年 6 月、有機合成化学協会賞受賞講演

13. 八木一成、依光英樹、大寫幸一郎

ペンタメチルシクロペンタジエンならびにその類縁体を反応剤として用いる有機合成反応

第 87 回有機合成シンポジウム (東京) 平成 17 年 6 月

14. 依光英樹

Novel Method for the Synthesis of Organophosphorus Compounds via a Radical Process Starting from Dithiocarbonates

Free Radical Reactions Gordon Research Conference (ニュージャージー) 平成 17 年 7 月

15. 大寫幸一郎

Innovative Reactions Mediated by Zirconocene Complexes

PreOMCOS (パリ) 平成 17 年 7 月

16. 八木一成、依光英樹、大寫幸一郎

Lithium Pentamethylcyclopentadienide as a Useful Reagent in Organic Synthesis

PreOMCOS (パリ) 平成 17 年 7 月

17. 大寫幸一郎

New Synthetic Reactions Catalysed by Cobalt Complexes

The 13th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (ジュネーブ) 平成 17 年 7 月

18. 八木一成、依光英樹、大寫幸一郎

Lithium Pentamethylcyclopentadienide as a Useful Reagent in Organic Synthesis
The 13th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards
Organic Synthesis (ジュネーブ) 平成 17 年 7 月

19. 大宮寛久、依光英樹、大寫幸一郎
Cobalt-Catalysed *Syn*-Hydrophosphination of Alkynes
The 13th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards
Organic Synthesis (ジュネーブ) 平成 17 年 7 月

20. 平野康次、依光英樹、大寫幸一郎
Nickel-catalysed 1,2-Addition of Alkylborons to Aldehydes
The 13th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards
Organic Synthesis (ジュネーブ) 平成 17 年 7 月

21. 近藤淳一、依光英樹、大寫幸一郎
1,2-Migration of a Phosphorus-Centered Anion on Copper Carbenoids
The 13th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards
Organic Synthesis (ジュネーブ) 平成 17 年 7 月

22. 上村稔
ペンタメチルシクロペンタジエンの有機合成への利用
第 38 回有機金属若手の会 夏の学校 (山梨) 平成 17 年 7 月

23. 佐藤章徳、依光英樹、大寫幸一郎
有機ビホスフィンのアルキンに対するラジカル付加反応による (*E*)-1,2-ジ
ホスフィノ-1-アルケンの合成
第 38 回有機金属若手の会 夏の学校 (山梨) 平成 17 年 7 月

24. 近藤梓、依光英樹、大寫幸一郎
炭酸セシウム触媒によるチオール・アルキンへの付加反応
第 38 回有機金属若手の会 夏の学校 (山梨) 平成 17 年 7 月

25. 林沙悠梨、依光英樹、大寫幸一郎
炭素-炭素結合開裂を利用したアリルガリウム反応剤の調製とその有機合
成への利用
第 38 回有機金属若手の会 夏の学校 (山梨) 平成 17 年 7 月

26. 野村研一、大寫幸一郎、松原誠二郎
 α , β -エポキシケトンと二亜鉛種の立体特異的・立体選択的反応
第 38 回有機金属若手の会 夏の学校 (山梨) 平成 17 年 7 月

27. 池田善一、大寫幸一郎、松原誠二郎

- 2,3-二置換-1,3-ブタジエンの合成法の開発
第38回有機金属若手の会 夏の学校 (山梨) 平成17年7月
28. 石橋賢一、大寫幸一郎、松原誠二郎
ルテニウム触媒の水熱系における挙動と反応
第38回有機金属若手の会 夏の学校 (山梨) 平成17年7月
29. 林沙悠梨、平野康次、依光英樹、大寫幸一郎
レトロアリル化によるアリル金属反応剤の発生とその有機合成への利用
第52回有機金属討論会 (京都) 平成17年9月
30. 平野康次、依光英樹、大寫幸一郎
ニッケル触媒によるトリアルキルボランを用いたアルデヒドのアルキル化反応
第52回有機金属討論会 (京都) 平成17年9月
31. 野村研一、大寫幸一郎、松原誠二郎
 α , β -エポキシケトンと二亜鉛種の立体特異的・立体選択的反応
第52回有機金属討論会 (京都) 平成17年9月
32. 大寫幸一郎
コバルト触媒を用いる新しい有機合成
第96回触媒討論会 (熊本) 平成17年9月
33. 依光英樹
Generation of Allylic Metal Reagents by Retro-allylation Reaction and Its Application to Organic Synthesis
5th Tateshina Conference on Organic Chemistry (長野) 平成17年11月
34. 大寫幸一郎
Generation of Allylic Metal Reagents by Retro-allylation Reaction and Its Application to Organic Synthesis
Asian-European Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis (長崎) 平成17年11月
35. 岩崎真之・依光英樹・大寫幸一郎
パラジウム触媒による3-シクロアルケン-1-オールとハロゲン化アリーの反応
日本化学会第86春季年会 (千葉) 平成18年3月
36. 染谷 英紀・近藤 梓・大宮 寛久・依光 英樹・大寫 幸一郎
コバルト触媒によるグリニャール反応剤と6-ハロ-1-ヘキセン誘導体の環

化/交差カップリング連続反応

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月

37. 高田有子・林沙悠梨・平野康次・依光英樹・大瀧幸一郎

ロジウム触媒によるホモアリルアルコールのレトロアリル化とその有機合成への利用

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月

38. 上村稔・依光英樹・大瀧幸一郎

炭素-炭素結合開裂を鍵とするペンタメチルシクロペンタジエンの有機合成への利用

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月

39. 安井浩登・依光英樹・大瀧 幸一郎

ロジウム触媒を用いたアルキンの共役ジエンへの異性化反応

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月

40. 平野康次・依光英樹・大瀧幸一郎

ニッケル触媒を用いたアルデヒドとトリアルキルボランならびにシラシクロブタンの反応

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月

41. 大宮 寛久・依光 英樹・大瀧 幸一郎

コバルト触媒によるハロゲン化アルキルとグリニャール反応剤の交差カップリング反応

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月

42. 林沙悠梨・平野康次・依光英樹・大瀧幸一郎

パラジウム触媒存在下でのレトロアリル化を利用したホモアリルアルコールによるハロゲン化アリールの立体及び位置選択的アリル化反応

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月

43. 近藤 梓・依光 英樹・大瀧 幸一郎

銅触媒によるアルキニルホスフィンのヒドロホスフィン化: (Z)-1,2-ジホスフィノ-1-アルケンの高効率合成

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月

44. 佐藤 章徳・依光 英樹・大瀧 幸一郎

有機ハロゲン化物のラジカルホスフィン化反応

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月

45. 大瀧 幸一郎

クロスカップリングの将来展望

日本化学会第 86 春季年会 (千葉) 平成 18 年 3 月